

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/51268 (43) Date de publication internationale: 19 novembre 1998 (19.11.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00619</p> <p>(22) Date de dépôt international: 26 mars 1998 (26.03.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/05843 13 mai 1997 (13.05.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 18, Grande Rue, F-77580 Villiers Sur Morin-France (FR). MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprenesnil, F-78400 Chatou (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: COMPOSITION FOR DYEING KERATIN FIBRES COMPRISING A PYRAZOLIN-4,5-DIONE AND AN AROMATIC PRIMARY AMINE</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UNE PYRAZOLIN-4,5-DIONE ET UNE AMINE PRIMAIRE AROMATIQUE</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a composition for dyeing keratin fibres, in particular human keratin fibres such as hair comprising at least one pyrazolin-4,5-dione of formula (I) and at least one aromatic primary amine. Said composition enables the dyeing of keratin fibres without an oxidising agent in shades which are strong, varied, resistant and less selective than those of prior art. The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I) et au moins une amine primaire aromatique. Ladite composition permet de teindre les fibres kératiniques en l'absence d'agent oxydant en des nuances puissantes, variées, résistantes, et moins sélectives que celles de l'art antérieur. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.</p> <div data-bbox="1133 1192 1442 1470" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: right;">(I)</p> </div>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovenie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
RJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NI	Niège	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	IJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT
UNE PYRAZOLIN-4,5-DIONE ET UNE AMINE PRIMAIRE AROMATIQUE.

5 La présente invention concerne une composition de teinture des fibres
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux, comprenant au moins une pyrazolin-4,5-dione et au moins une amine
primaire aromatique ou hétéroaromatique, et les procédés et dispositifs de
10 teinture mettant en oeuvre cette composition.

Pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier les fibres kératiniques
humaines telles que les cheveux, il est connu d'utiliser des compositions
15 tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, appelés
généralement bases d'oxydation, qui sont des composés incolores ou faiblement
colorés, et qui, associés à des produits oxydants, donnent naissance à des
composés colorés et colorants par un processus de condensation oxydative.

20 On sait également faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation,
en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration. La variété des
molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet
l'obtention d'une riche palette de couleurs. Les colorations obtenues sont
généralement intenses avec de bonnes propriétés de tenue dans le temps
25 (tenacité) face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavages, ondulations
permanente, transpiration, frottements). Cependant, le développement de la
couleur nécessite la présence d'un oxydant, le plus généralement, l'eau
oxygénée, ce qui a pour conséquences des détériorations plus ou moins
marquées de l'état de la fibre.

30 Il est également connu de teindre les fibres kératiniques avec des colorants
directs qui sont appliqués dans des conditions douces et qui, en conséquence,
respectent généralement l'état de la fibre. Cependant, les nuances obtenues
avec ces colorants directs sont peu intenses et ont souvent besoin d'être
35 renforcées. En outre, leur tenue face aux agents extérieurs est moins bonne, en
particulier la résistance aux lavages, et elle est souvent jugée insuffisante.

Pour remédier à ces divers inconvénients, il a déjà été proposé de teindre les
40 cheveux sans oxydant, avec des compositions tinctoriales associant soit (a) la
2,3-indolinedione encore appelée "isatine" ou un de ses dérivés, soit (b) un

dérivé de 1,2-éthanedione, soit (c) un dérivé de 1,3-propanedione, soit (d) un dérivé d'indolinone, avec une ou plusieurs amines aromatiques et/ou des acides aminés et/ou des oligopeptides et/ou des sucres aminés et/ou des dérivés phénoliques.

5 De telles compositions tinctoriales ont été décrites dans les documents suivants :

- pour la 2,3-indolinedione et ses dérivés : les brevets et demandes de brevets US- 4 750 408, EP- 0359465, EP- 0497697, EP- 0502783, EP- 0502784, EP- 0634923, EP- 0750490, DE- 4 314 317, DE- 4314318, DE- 4 409143,

10 - pour les dérivés de 1,2-éthanedione : les demandes de brevets DE- 4317855, DE- 4318742, DE- 4335625,

- pour les dérivés de 1,3-propanedione : les demandes de brevets DE- 4335626, DE- 4335627, DE- 4335628

- pour les dérivés d'indolinone : la demande de brevet DE- 4335623.

15

Toutefois, les colorations obtenues à l'aide desdites associations ne sont pas toujours satisfaisantes, notamment en ce qui concerne certaines propriétés telles que la brillance, la puissance, la tenacité et la sélectivité. A propos de sélectivité, une bonne teinture capillaire doit être aussi homogène que possible de la racine

20 à la pointe du cheveu, on dit alors qu'elle n'est pas ou peu sélective.

Or, les colorations capillaires ne comprenant pas d'agent oxydant, telles que les colorations directes ou les colorations obtenues à l'aide des associations d'isatine, de 1,2-éthanedione, de 1,3-propanedione, ou d'indolinone

25 susmentionnées, présentent généralement l'inconvénient d'être très sélectives.

Il existe donc un réel besoin de pouvoir disposer de compositions tinctoriales capillaires qui ne contiennent pas d'agent oxydant, pour respecter l'état de la fibre, et engendrent des nuances puissantes tout en étant peu sélectives.

30 C'est après d'importantes recherches menées sur la question que la demanderesse a maintenant découvert, de façon totalement inattendue et surprenante, qu'on pouvait obtenir des nuances variées et à la fois, brillantes,

puissantes, tenaces et peu sélectives, en appliquant sur les fibres kératiniques, en l'absence d'agent oxydant, une composition tinctoriale contenant au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I) et au moins une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II) définies ci-après.

5

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention concerne une composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
10 cheveux, contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I) et (ii) au moins une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II), définies ci-après.

L'invention a pour autre objet une composition à deux composants pour lesquels,
15 dans un milieu approprié pour la teinture, l'un contient au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I), l'autre une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II), formules (I) et (II) définies ci-après, et qui, stockés de façon séparée, sont (i) mélangés au moment de l'emploi pour l'application sur les fibres kératiniques ou (ii) appliqués séquentiellement sur lesdites fibres.

20

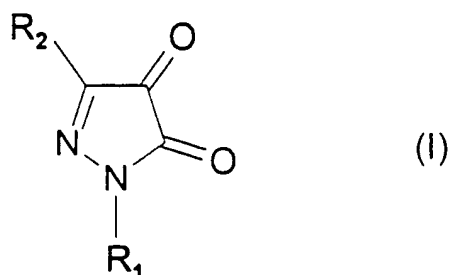
Elle a également pour objet les procédés de teinture mettant en oeuvre ces compositions.

Un autre objet de l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments, ou
25 «kits», pour la teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'eux renferme une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I), et l'autre renferme une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une amine aromatique ou
30 hétéroaromatique de formule (II) qui est susceptible de réagir sans oxydant avec la pyrazolin-4,5-dione de formule (I) pour former un colorant (formules (I) et (II) définies ci-après.

Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets, mais nullement limitatifs, destinés à l'illustrer.

5

-(i) Les pyrazolin-4,5-diones selon la présente invention sont des composés de formule (I) suivante :



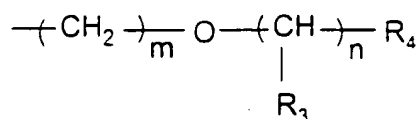
10

dans laquelle, R_1 représente :

-un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 éventuellement substitué par un radical OH, COOH, alcoxy en C_1 - C_4 , hydroxyalkyle en C_1 - C_4 ou dialkylamino en C_1 - C_4 .

15

- un radical :



dans lequel $m = 1, 2$ ou 3 ; $n = 1, 2$ ou 3 ;

R_3 = hydrogène ou méthyle; R_4 = méthyle, hydroxy, alcoxy en C_1 - C_5 linéaire ou ramifié, hydroxyalkyle en C_1 - C_5 linéaire ou ramifié,

20

-un radical $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---O---R}_5$ dans lequel $p = 1$ ou 2

et R_5 représente un radical phényle substitué ou non,

-un radical $\text{---}(\text{CH}_2)_q\text{---R}_6$ dans lequel $q = 1$ ou 2 , et R_6 représente

25 un radical thiényle, furyle, pyridyle ou pipéridinyle ou un radical phényle non

substitué ou substitué par au maximum 2 radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, trifluorométhyle, sulfonyle ou méthoxy,

5 -un radical phényle non substitué ou substitué par un à cinq radicaux choisis parmi : -COOH, -CH₂COOH, -NO₂, -OH, -SO₃H, -CH₂OH, -OCF₃, -CF₃, -SO₂CH₃, -SO₂NH₂, -SO₂NHC₂H₅, -SO₂NHCH₂CH₂OH, -CON(CH₃)₂, -CON(C₂H₅)₂, -CH₂N(CH₃)₂, -CH₂N(C₂H₅)₂, -NHCOCH₃, -NHCOC₂H₅, un atome d'halogène tel que Cl, Br ou F, un radical alkyle en C₁-C₃ linéaire ou ramifié, un radical -Z-R₇ dans lequel Z désigne O ou S et R₇ désigne H, ou
10 alkyle en C₁-C₃ linéaire ou ramifié,

-un radical benzyle non substitué ou substitué par un radical -COOH, -OCH₃, ou -SO₃H,

15 -un radical pyridyle, pyrimidinyle, pyrazinyle, thiazinyle, benzothiazolyle, benzimidazolyle, thiényle, imidazolyle, thiazolyle, 1,2,4-triazolyle, indazolyle, indolyle, quinolyle ou isoquinolyle,

et R₂ représente :

20 -un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄,

-un radical phényle substitué ou non par un atome d'halogène (Cl, Br, F), un radical nitro, un radical trifluorométhyle,

25

-un radical phényle substitué au maximum par 3 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄ ou alkylthio en C₁-C₂,

30 -un radical $\text{---}(\text{CH}_2)_r\text{---R}_8$ dans lequel $r = 1, 2 \text{ ou } 3$, et R₈ désigne un radical -SO₃H, alkylthio en C₁-C₂, ou benzylthio, un radical méthoxycarbonyl, ou éthoxycarbonyl, un radical phényle éventuellement substitué par un atome

d'halogène (Cl, Br, F), un radical alkyle en C_1-C_3 , un radical alcoxy en C_1-C_3 , un radical dialkylamino en C_1-C_4 , ou alkylthio en C_1-C_2 ,

- 5 -un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un radical phénoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène (Cl, Br, F); un radical trifluorométhyle, acétamido, carboxyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl; un radical thiényl, furyl, pyridyl ou pyrazolyl,

- 10 étant entendu que lorsque R_2 désigne un radical alkyle ou phényle, R_2 peut être relié à l'atome de carbone du noyau pyrazolinique par l'intermédiaire d'un hétéroatome désignant O, NH, ou S,

et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

- 15 Parmi les pyrazolin-4,5-diones de formule (I) utilisables dans les compositions de teinture selon la présente invention, on préfère plus particulièrement les composés de formule (I) pour laquelle,

R_1 désigne :

- 20 -un atome d'hydrogène,
 -un radical alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un radical hydroxy ou alcoxy en C_1-C_2 ,
 -un radical $\text{---}(-\text{CH}_2\text{---})_q \text{---} R_6$ dans lequel $q = 1$ ou 2 , et R_6 désigne un radical phényle éventuellement substitué par un radical méthyle, trifluorométhyle
 25 ou sulfonyl,
 -un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1-C_2 , un radical alcoxy en C_1-C_2 , un radical $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$, ou un atome d'halogène (Cl, Br, F),

- 30 et ceux de formule (I) pour laquelle R_2 désigne :
 -un atome d'hydrogène,

-un radical alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un radical hydroxy ou alcoxy en C_1-C_2 ,

-un radical phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène (Cl, Br, F), un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxy en C_1-C_2 , un radical
5 dialkylamino en C_1-C_2 .

-un radical alcoxy en C_1-C_3 , un radical trifluorométhyle, un radical acétamido, un radical dialkylamino en C_1-C_2 , un radical carboxyle, un radical méthoxycarbonyl ou éthoxycarbonyl, un radical furyl, thiényl, pyridyl ou pyrazolyle.

10

Parmi lesdites pyrazolin-4,5-diones, on peut notamment citer les composés suivants :

- la 3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-tert-butyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1,3-diphényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione, la 1-phényl-3-(4'-méthoxyphényl)-
15 pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-3-(4'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-acétamido-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 2'-furyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-[(3'-trifluorométhyl)-benzyl]-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-[(1'-phényl)-éthyl]-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1,3-diméthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthyl-1-(4'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(4'-chlorophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-acétamido-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-trifluorométhyl-
25
30

pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-(4'-chlorophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-(4'-chlorophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-(4'-chlorophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1,3-ditert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-(4'-chlorophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-

méthylphényl)-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-(4'-méthylphényl)pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; 1-(4'-méthylphényl)-3-(2'-thiényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-(5'-pyrazolyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-diméthylamino-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-diéthylamino-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthylphényl)-3-éthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-benzyl-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-méthylpyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-(4'-chlorophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(2'-furyl)-1-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-méthoxyphényl)-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-

3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-chlorophényl)-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-3-(3'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(4'-nitrophényl)-3-carboxypyrazolin-4,5-dione ; 1-(4'-nitrophényl)-3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione ; 1-(4'-nitrophényl)-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(4'-méthylphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(4'-méthoxyméthyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(4'-nitrophényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-acétamido-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(2'-furyl)-pyrazolin-4,5-dione.

Selon la présente invention, on préfère tout particulièrement utiliser les pyrazolin-4,5-diones de formule (I) pour laquelle, cumulativement, R₁ est choisi parmi l'hydrogène ou les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, tertiobutyle ou phényle, et R₂ est choisi parmi l'hydrogène ou les radicaux méthyle, phényle, méthoxyphényle, méthoxy, éthoxy, carboxy, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, acétamido, trifluorométhyle ou furyle.

Ainsi, dans les compositions de teinture selon l'invention, on préfère plus particulièrement utiliser la 3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1,3-diméthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-méthyl-

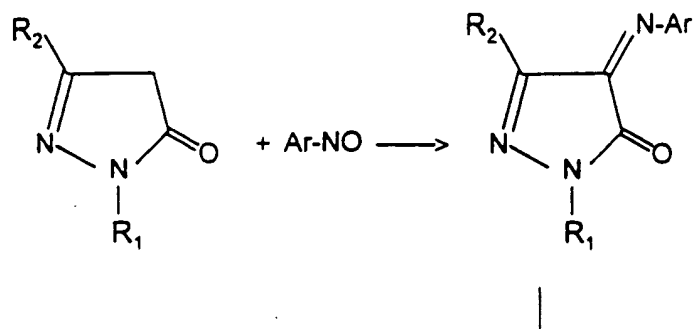
pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(2'-furyl)-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-diéthylamino-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-acétamido-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-acétamido-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxycarbonyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxycarbonyl-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(n-propyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(n-propyl)-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(2'-furyl)-1-(n-propyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(2'-furyl)-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1,3-diphényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(n-propyl)-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione.

25 Les pyrazolin-4,5-diones selon l'invention peuvent être préparées suivant des procédés connus comprenant les étapes suivantes (les significations de R_1 et R_2 sont telles que données ci-avant).

Le premier procédé consiste à :

30 a) faire réagir une pyrazolin-5-one ① avec un composé nitroso-aromatique ② de façon à obtenir la 4-arylimino-pyrazolin-5-one correspondante ③ :

12



5

①

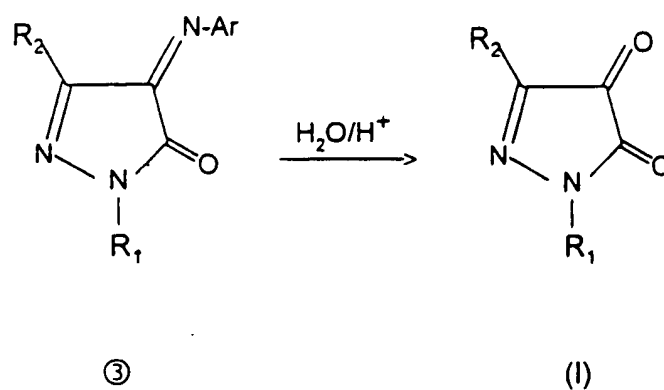
②

③

cette réaction étant conduite de préférence dans un alcool inférieur tel que le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol, à une température comprise entre 65 °C et 85 °C, au reflux du solvant utilisé, et de préférence en présence d'une base faible de type carbonate ou bicarbonate, en quantité catalytique,

b) puis à hydrolyser la 4-arylimino pyrazolin-5-one ③, de préférence en milieu acide fort, pour obtenir le dérivé de pyrazolin-4,5 dione correspondant de formule (I) :

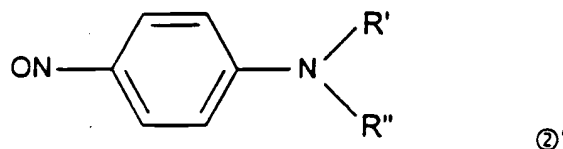
20



③

(I)

Dans un tel procédé, le dérivé nitroso aromatique de la première étape est de préférence une p-nitrosodialkylaniline de formule ②' :



5

dans laquelle R' et R'' représentent un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié.

L'hydrolyse acide de la deuxième étape du procédé de préparation selon l'invention est réalisée de préférence avec de l'acide sulfurique dilué ou de l'acide chlorhydrique aqueux, à température ambiante, en présence d'un cosolvant de la pyrazolin-4,5-dione non miscible à l'eau, ce qui permet d'extraire avantageusement le composé au fur et à mesure de sa formation facilitant son isolement avec une très grande pureté. Le cosolvant non miscible à l'eau peut être un solvant halogéné tel que par exemple le dichlorométhane ou le 1,2-dichloroéthane. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, le cosolvant non miscible à l'eau est un éther tel que l'éther diéthylique ou diisopropylique.

Le deuxième procédé consiste à :

20

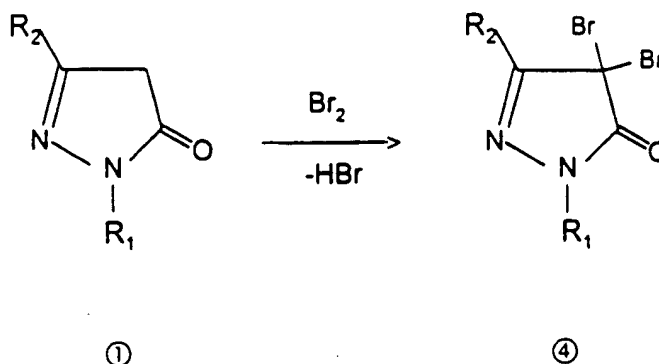
a) faire réagir du brome sur une pyrazolin-5-one de formule ① pour obtenir la 4,4-dibromo-pyrazolin-5-one correspondante de formule ④ (étape a),

b) puis à faire réagir du diacétate de plomb de façon à former le diacétate correspondant de formule ③, produit intermédiaire instable qui conduit spontanément, par élimination d'anhydride acétique, au dérivé de pyrazolin-4,5-dione de formule (I) désiré (étape b) , ces deux étapes a et b étant donc conduites selon le schéma réactionnel suivant :

25

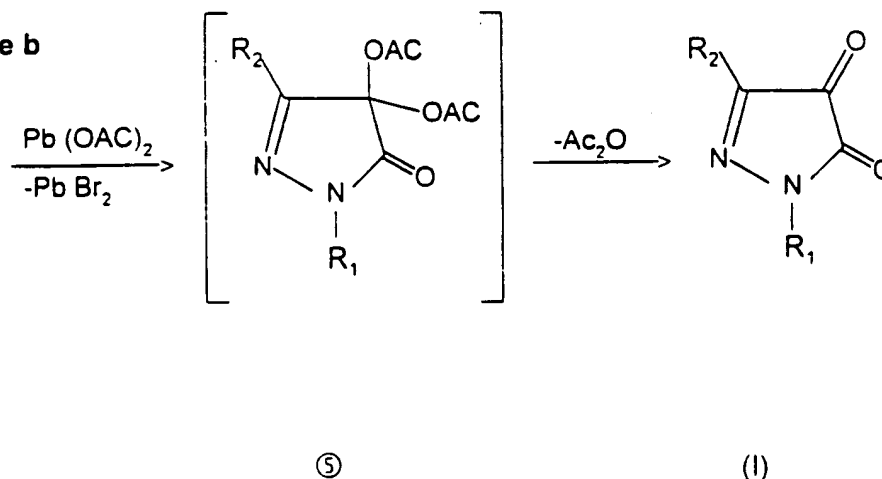
14

Etape a



5

Etape b



10

L'étape a de dibromation est réalisée de préférence en milieu aqueux en présence de 2 équivalents de brome, à température ambiante. La réaction est
 15 généralement complète en quelques heures : le dérivé dibromé précipite au fur et à mesure de sa formation, ce qui permet un isolement par simple filtration avec une grande pureté.

L'étape b est conduite avantageusement en quelques heures au reflux de l'acide
 20 acétique, le dibromure de plomb qui se forme pouvant être séparé très facilement par simple filtration.

-(ii) Les amines aromatiques ou hétéroaromatiques utilisables selon la présente invention présentent la formule (II) suivante :



5 dans laquelle R_9 représente :

-un cycle à 5 ou 6 chaînons pouvant contenir au maximum 3 hétéroatomes, identiques ou différents, choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre,

10 -un ensemble de 2 ou 3 cycles comportant chacun 5 à 6 chaînons, l'ensemble contenant au maximum 9 hétéroatomes, identiques ou différents, choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, lesdits cycles étant accolés ou reliés ensemble par l'intermédiaire d'un hétéroatome (O, N, S) ou d'un radical polyméthylénique comportant de 1 à 5 atomes de carbone, pouvant être linéaire
15 ou ramifié, saturé ou insaturé, et contenir, lié(s) ou intercalé(s) dans la chaîne principale, un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre, d'azote, ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino en C_1-C_2 , hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester;

20 le(s) cycle(s) ou hétérocycle(s) désignés par R_9 peuvent être non substitués ou substitués par au maximum 7 substituants choisis parmi les radicaux amino, hydroxy, cyano, trifluorométhyle, alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié, alcoxy en C_1-C_4 , mono- ou di-alkylamino en C_1-C_4 , carboxyle, alcoxycarbonyle en C_1-C_2 , sulfonyle, sulfonamido, acétamido, amido, mercapto, alkylthio en C_1-C_4 , nitro,
25 alkylsulfone en C_1-C_2 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , céto, ou un atome de Cl, Br, ou F,

et leurs sels cosmétiquement acceptables.

Lesdites amines aromatiques ou hétéroaromatiques sont de préférence choisies
30 parmi les anilines, les aminoindoles, les aminoisoindoles, les aminobenzothiazoles, les aminobenzimidazoles, les aminobenzoxazoles, les aminoquinolines, les aminoisoquinolines, les aminobenzoxazines, les

aminotétrahydroquinoxalines, les aminobenzothiazines, les aminotétrahydroisoquinolines, les aminoindazoles, les aminopyridines, les aminopyrimidines, les aminotriazines, les aminonaphtalènes, les aminopyrroles, les aminopyrazoles, les aminofuranes, les aminothiophènes, les aminoimidazoles, les aminooxazoles, les aminothiazoles, les aminoisoxazoles, les aminoisothiazoles, les aminotriazoles, les aminouraciles, les aminothiouraciles, les aminojulolidines, les aminopyrazolones.

De telles amines sont connues en tant que telles, ont été préparées dans l'art antérieur, et sont notamment les suivantes :

- la paraphénylènediamine,
- la paratoluènediamine,
- la 2-isopropyl-paraphénylènediamine,
- la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine,
- la 2- β -hydroxyéthoxy- paraphénylènediamine,
- la 2,6-diméthyl-paratoluènediamine,
- la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine,
- la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine,
- la N,N-bis-(2-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine,
- le 4-amino-1-(2-méthoxyéthyl)-aminobenzène,
- la 2-chloro-paraphénylènediamine,
- le paraaminophénol,
- le 4-amino-3-méthylphénol,
- le 4-amino-3-fluorophénol,
- le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol,
- le 4-amino-2-méthylphénol,
- le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol,
- le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol,
- le 4-amino-2-aminométhylphénol,
- le 4-amino-2-(2-hydroxyéthylaminométhyl)-phénol,
- le 2-aminophénol,
- le 2-amino-1-hydroxy-5-méthylbenzène,

- le 2-amino-1-hydroxy-6-méthylbenzène,
- le 5-acétamido-2-aminophénol,
- le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole,
- 5 - le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole,
- le 4,5-diamino-1-n-propyl-3-méthylpyrazole,
- le 4,5-diamino-1-isopropyl-3-méthylpyrazole,
- le 3,4-diamino-5-méthylpyrazole,
- le 1-méthyl-4,5-diaminopyrazole,
- 10 - le 3,4-diaminopyrazole.
- le 4,5-diamino-1-propyl-pyrazole,
- le 4,5-diamino-1-méthyl-3-tert-butyl-pyrazole,
- la 9-aminojulolidine,
- la 3,7-diaminopyrazolopyrimidine,
- 15 - le 1,2-méthylènedioxy-4-méthoxy-5-aminobenzène,
- le 2-méthyl-3,5-diaminoindazole,
- le 3,4-diamino-1,5-diméthylpyrazole,
- le 4,5-diamino-1,3-diméthylisoxazole,
- le 4,5-diamino-1,3-diméthylisothiazole,
- 20 - le 4,5-diamino-thiouracile,
- le 4,5-diamino-uracile,
- le 2-(2-acétamidoéthoxy)-1,4-diaminobenzène,
- la 3-amino-1-(4-aminophényl)-pyrazoline,
- 25 - le 4-amino-1-(4-aminophényl)-pyrazole,
- la 2,3-diaminopyridine,

et leurs sels cosmétiquement acceptables.

- 30 Au sens de la présente invention, les sels cosmétiquement acceptables des composés de formule (I) et des amines aromatiques ou hétéroaromatiques de

formule (II) peuvent être des chlorhydrates, des sulfates, des bromhydrates ou des tartrates.

La concentration en pyrazolin-4,5-dione de formule (I) dans la composition de
5 teinture selon la présente invention est de préférence comprise entre environ 0,01 et 5%, et encore plus préférentiellement entre environ 0,15 et 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

La concentration en amine aromatique ou hétéroaromatique dans la composition
10 de teinture selon la présente invention est de préférence comprise entre environ 0,01 et 5 %, et encore plus préférentiellement entre environ 0,15 et 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

Le milieu approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué
15 par de l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, et plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, l'éthylèneglycol et ses éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par
20 exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 On peut également ajouter à la composition tinctoriale selon l'invention des amides gras tels que les mono- et di-éthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique, à des concentrations comprises entre environ 0,05 et 10% en poids.

On peut encore ajouter à la composition tinctoriale selon l'invention des agents
30 tensio-actifs bien connus de l'état de la technique et de type anionique, cationique, non-ionique, amphotère, zwitterionique ou leurs mélanges, de préférence en une proportion comprise entre environ 0,1 et 50% en poids et

avantageusement entre environ 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut également utiliser des agents épaississants dans une proportion allant d'environ 0,2 à 20%.

- 5 Ladite composition tinctoriale peut contenir en outre divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en teinture des matières kératiniques.
- 10 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier par exemple de 2 à 12 et de préférence de 3 à 9, et pouvant être ajusté au moyen d'agents d'alcalinisation ou d'agents d'acidification ou de tampons antérieurement bien connus.

- 20 Comme agents alcalinisants, on peut citer l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono- di- et tri- éthanolamines et leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, et les composés de formule :



- 25 dans laquelle, R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Les agents acidifiants sont classiquement des acides minéraux ou organiques comme par exemple les acides chlorhydrique, tartrique, citrique et phosphorique.

Parmi les tampons, on peut citer par exemple, le phosphate diacide de potassium/hydroxyde de sodium.

La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes
5 diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre
forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. En particulier,
elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un
agent propulseur et former une mousse.

- 10 Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de teinture des
matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que
les cheveux, consistant à appliquer une composition tinctoriale renfermant, dans
un milieu approprié pour la teinture, au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule
(I) et une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II), sur les fibres
15 kératiniques sèches ou humides, à laisser agir la composition sur les fibres
pendant un temps de pose variant entre 3 et 60 minutes environ, de préférence
entre 5 et 45 minutes environ, à une température variant entre 20°C et 50°C
environ, à rincer, éventuellement laver, puis à rincer à nouveau, et à sécher.
- 20 Une variante de procédé constitue un autre objet de l'invention, et consiste à
appliquer sur les fibres kératiniques, simultanément ou séquentiellement (i) une
composition tinctoriale renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au
moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I), et (ii) une composition renfermant
essentiellement une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II) dans
25 un milieu approprié pour la teinture.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

EXEMPLES DE COMPOSITIONS TINCTORIALES

Dans les exemples 1 à 4 les nuances obtenues sur cheveux ont été chiffrées au colorimètre Minolta CM 2002.

- 5 Le critère de sélectivité de la teinture a été évalué au moyen de l'indice de variation de couleur I, calculé selon l'équation de NICKERSON suivante :

$$I = (C/5) \times 2\Delta H + 6\Delta V + 3\Delta C$$

(voir à cet égard "Journal of the Optical Society of America", 1944, Sept., Vol 34, n°9, pp 550-570),

- 10 équation dans laquelle, les paramètres H, V, C, représentent ceux de la notation MUNSSELL (Norme ASTM D 1535-68), qui définit la couleur [H : désignant la nuance ou *HUE*, V : désignant l'intensité ou *VALUE*, et C : désignant la pureté ou *CHROMATICITE*].

15 **EXEMPLE 1 :**

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione.....	0,940 g (0.005 mole)
Paraphénylènediamine.....	0,540 g (0.005 mole)
Alcool éthylique.....	40,0 g
Acide citrique.....q.s.....	pH 2
Eauq.s.p.....	100,0 g

- 20 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, à raison de 6g de composition pour 3g de cheveux, et on a laissé poser pendant 30 minutes à la température d'environ 20°C. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampoing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été
- 25 teints dans une nuance chiffrée 8.0R 4.0 / 2.4 sur cheveux non permanentés et 6.4R 3.4 / 3.1 sur cheveux permanentés.

A partir de ces données chiffrées Munsell, on a calculé l'écart de coloration (au moyen de l'équation de Nickerson), qui existe entre les cheveux permanentés et les cheveux non permanentés. Cet écart qui représente la "sélectivité" de la teinture était égal à 7,2.

5

EXEMPLE 2 comparatif :

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture selon l'art antérieur suivante :

Isatine (colorant de l'art antérieur).....	0,735 g (0,005 mole)
Paraphénylènediamine,.....	0,540 g (0,005 mole)
Alcool éthylique.....	40,0 g
Acide citrique.....q.s.....	pH 2
eauq.s.p.....	100,00 g

10

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, suivant le même protocole qu'à l'exemple 1.

Les cheveux ont été teints dans une nuance chiffrée 6.9 YR 4.9 / 4.3 sur cheveux non permanentés et 3.6 YR 4.0 / 5.6 sur cheveux permanentés.

15

A partir de ces données chiffrées Munsell, on a calculé l'écart de coloration (au moyen de l'équation de Nickerson), qui existe entre les cheveux permanentés et les cheveux non permanentés. Cet écart qui représente la "sélectivité" de la teinture était égal à 15,0.

20

Par comparaison avec la sélectivité de la teinture de l'exemple 1 selon l'invention qui n'était que de 7,2 , la sélectivité de la teinture de l'exemple 2 (15,0) selon l'art antérieur, est beaucoup plus élevée; on a donc ainsi démontré qu'une chevelure permanentée comportant des racines non permanentées présentera, après teinture au moyen de la composition 1 selon l'invention, une coloration plus uniforme (moins sélective) qu'au moyen de la composition 2 de l'art antérieur.

25

EXEMPLE 3 :

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione.....	0,940 g (0,005 mole)
2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, 2HCl.....	1,120 g (0,005 mole)
Alcool éthylique.....	40,0 g
Acide citrique.....q.s.....	pH 2
Eauq.s.p.....	100,0 g

5

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, suivant le même protocole qu'à l'exemple 1.

Les cheveux ont été teints dans une nuance chiffrée 4.9 R 3.6 / 2.3 sur cheveux non permanentés et 2.7 R 3.0 / 2.9 sur cheveux permanentés.

A partir de ces données chiffrées Munsell, on a calculé l'écart de coloration (au moyen de l'équation de Nickerson), qui existe entre les cheveux permanentés et les cheveux non permanentés. Cet écart qui représente la "sélectivité" de la teinture était égal à 7.4.

15

EXEMPLE 4 comparatif :

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture selon l'art antérieur suivante :

Isatine (colorant de l'art antérieur).....	0,735 g (0,005 mole)
2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, 2HCl.....	1,120 g (0,005 mole)
Alcool éthylique.....	40,0 g
Acide citrique.....q.s.....	pH 2
eauq.s.p.....	100,00 g

20

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels; gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, suivant le même protocole qu'à l'exemple 1.

- Les cheveux ont été teints dans une nuance chiffrée 5.6 YR 4.4 / 3.3 sur cheveux non permanentés et 0.9 YR 3.4 / 4.9 sur cheveux permanentés.

A partir de ces données chiffrées Munsell, on a calculé l'écart de coloration (au moyen de l'équation de Nickerson), qui existe entre les cheveux permanentés et les cheveux non permanentés. Cet écart qui représente la "sélectivité" de la teinture était égal à 17,0.

10

Par comparaison avec la sélectivité de la teinture de l'exemple 3 selon l'invention qui n'était que de 7,4, la sélectivité de la teinture de l'exemple 4 (17,0) selon l'art antérieur est beaucoup plus élevée; on a donc ainsi démontré qu'une chevelure permanentée comportant des racines non permanentées présentera, après

15 teinture au moyen de la composition 3 selon l'invention une coloration plus uniforme (moins sélective) qu'au moyen de la composition 4 de l'art antérieur.

EXEMPLE 5

- On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

20

3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione.....	0,94 g (0,005 mole)
4,5-diamino-1-méthyl-3-tert-butyl-pyrazole, 2HCl.....	1,21 g (0,005 mole)
Hydroxypropylguar vendu sous la dénomination Jaguar HP-60 par la société Mayhall.....	1,00 g
Alkyl (C ₈ /C ₁₀ 50/50) polyglucoside (2) en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination Oramix CG110 par la société Seppic.....	5,00 g MA*
Alcool éthylique.....	10,00 g
Conservateurs.....	q.s
Monoéthanolamine.....	q.s..... pH 6
Eau déminéralisée.....	q.s.p.... 100,00 g

MA* = Matière Active

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, à raison de 6g de composition pour 3g de cheveux, et on a laissé poser pendant 30 minutes à la température d'environ 20°C. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampooing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance irisé-cuivré sur cheveux non permanentés et cuivré-rouge sur cheveux permanentés.

10

EXEMPLE 6

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione.....	0,94 g (0,005 mole)
3,7-diaminopyrazolopyrimidine, 2HCl.....	1,11 g (0,005 mole)
Hydroxypropylguar vendu sous la dénomination Jaguar HP-60 par la société Mayhall.....	1,00 g
Alkyl (C ₈ /C ₁₀ 50/50) polyglucoside (2) en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination Oramix CG110 par la société Seppic.....	5,00 g MA*
Alcool éthylique.....	10,00 g
Conservateurs.....	q.s
Monoéthanolamine.....q.s.....	pH 4
Eau déminéralisée.....q.s.p....	100,00 g

15

On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, à raison de 6g de composition pour 3g de cheveux, et on a laissé poser pendant 30 minutes à la température d'environ 50°C. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampooing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été

20

teints dans une nuance cuivré-rouge intense sur cheveux non permanentés et rouge-cuivré puissant sur cheveux permanentés.

EXEMPLE 7

- 5 On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione.....	0,94 g (0,005 mole)
2-(2-acétamidoéthoxy)-1,4-diaminobenzène, 2HCl....	1,41 g (0,005 mole)
Hydroxypropylguar vendu sous la dénomination Jaguar HP-60 par la société Mayhall.....	1.00 g
Alkyl (C ₈ /C ₁₀ 50/50) polyglucoside (2) en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination Oramix CG110 par la société Seppic.....	5,00 g MA*
Alcool éthylique.....	10,00 g
Conservateurs.....	q.s
Monoéthanolamine.....q.s.....	pH 6
Eau déminéralisée.....q.s.p....	100,00 g

- On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, à raison de 6g de composition pour 3g de cheveux, et on a laissé poser pendant 30 minutes à la température d'environ 50 C. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampoing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance rouge-violacé intense sur cheveux non permanentés et sur cheveux permanentés.

EXEMPLE 8

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

20

1-méthyl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione.....	0,84 g (0,005 mole)
--	---------------------

paraphénylènediamine.....	0,54 g (0,005 mole)
Hydroxypropylguar vendu sous la dénomination Jaguar HP-60 par la société Mayhall.....	1,00 g
Alkyl (C ₈ /C ₁₀ 50/50) polyglucoside (2) en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination Oramix CG110 par la société Seppic.....	5,00 g MA*
Alcool éthylique.....	10,00 g
Conservateurs.....	q.s
Monoéthanolamine.....q.s.....	pH 6
Eau déminéralisée.....q.s.p....	100,00 g

- On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, à raison de 6g de composition pour 3g de cheveux, et on a laissé poser pendant 30 minutes à la
- 5 température d'environ 50°C. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampooing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance irisé-cuivré sur cheveux non permanentés et sur cheveux permanentés.

10 EXEMPLE 9

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

1-méthyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione.....	0,94 g (0,005 mole)
paraphénylènediamine.....	0,54 g (0,005 mole)
Hydroxypropylguar vendu sous la dénomination Jaguar HP-60 par la société Mayhall.....	1,00 g
Alkyl (C ₈ /C ₁₀ 50/50) polyglucoside (2) en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination Oramix CG110 par la société Seppic.....	5,00 g MA*
Alcool éthylique.....	10,00 g
Conservateurs.....	q.s

Monoéthanolamine.....	q.s.....	pH 6
Eau déminéralisée.....	q.s.p....	100,00 g

- On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, à raison de 6g de composition pour 3g de cheveux, et on a laissé poser pendant 30 minutes à la
- 5 température d'environ 50°C. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampooing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance violet-irisé profond sur cheveux non permanentés et sur cheveux permanentés.

10 EXEMPLE 10

On a préparé, juste avant emploi, la composition de teinture conforme à l'invention suivante :

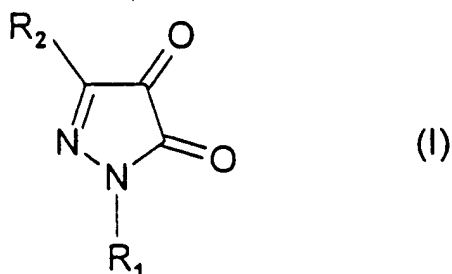
1,3-diphényl-pyrazolin-4,5-dione.....	1,25 g (0,005 mole)
paraphénylènediamine.....	0,54 g (0,005 mole)
Hydroxypropylguar vendu sous la dénomination Jaguar HP-60 par la société Mayhall.....	1,00 g
Alkyl (C ₈ /C ₁₀ 50/50) polyglucoside (2) en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination Oramix CG110 par la société Seppic.....	5,00 g MA*
Alcool éthylique.....	10,00 g
Conservateurs.....	q.s
Monoéthanolamine.....	q.s..... pH 9
Eau déminéralisée.....	q.s.p.... 100,00 g

- 15 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux naturels, gris à 90% de blancs, permanentés et non permanentés, à raison de 6g de composition pour 3g de cheveux, et on a laissé poser pendant 30 minutes à la température d'environ 50°C. Après rinçage à l'eau courante, lavag avec un shampooing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été

teints dans une nuance doré-cendré sur cheveux non permanentés et doré légèrement cuivré sur cheveux permanentés.

REVENDICATIONS

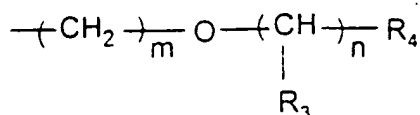
- 1- Composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres
 kératiniques humaines telles que cheveux, caractérisée par le fait qu'elle
 5 comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins une pyrazolin-
 4,5-dione de formule (I)



dans laquelle, R_1 représente :

- 10 -un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6
 éventuellement substitué par un radical OH, COOH, alcoxy en C_1-C_4 ,
 hydroxyalkyle en C_1-C_4 ou dialkylamino en C_1-C_4 .

- un radical :



15

dans lequel $m = 1, 2$ ou 3 ; $n = 1, 2$ ou 3 ;

R_3 = hydrogène ou méthyle; R_4 = méthyle, hydroxy, alcoxy en C_1-C_5 linéaire ou
 ramifié, hydroxyalkyle en C_1-C_5 linéaire ou ramifié.

-un radical $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---O---R}_5$ dans lequel $p = 1$ ou 2

20

et R_5 représente un radical phényle substitué ou non,

-un radical $\text{---}(\text{CH}_2)_q\text{---R}_6$ dans lequel $q = 1$ ou 2 , et R_6 représente

un radical thiényle, furyle, pyridyle ou pipéridinyle ou un radical phényle non
 substitué ou substitué par au maximum 2 radicaux choisis parmi les radicaux

25

méthyle, trifluorométhyle, sulfonyle ou méthoxy,

-un radical phényle non substitué ou substitué par un à cinq radicaux choisis parmi : $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$,
 5 $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{NHCOC}_2\text{H}_5$, un atome d'halogène tel que Cl, Br ou F, un radical alkyle en C_1 - C_3 linéaire ou ramifié, un radical $-\text{Z-R}_7$ dans lequel Z désigne O ou S et R_7 désigne H, ou alkyle en C_1 - C_3 linéaire ou ramifié,

10 -un radical benzyle non substitué ou substitué par un radical $-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$, ou $-\text{SO}_3\text{H}$,

-un radical pyridyle, pyrimidinyle, pyrazinyle, thiazinyle, benzothiazolyle, benzimidazolyle, thiényle, imidazolyle, thiazolyle, 1,2,4-triazolyle, indazolyle,
 15 indolyle, quinolyle ou isoquinolyle,

et R_2 représente :

-un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un radical hydroxy ou alcoxy en C_1 - C_4 ,
 20

-un radical phényle substitué ou non par un atome d'halogène (Cl, Br, F), un radical nitro, un radical trifluorométhyle,

-un radical phényle substitué au maximum par 3 radicaux choisis parmi les
 25 radicaux alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 , dialkylamino en C_1 - C_4 ou alkylthio en C_1 - C_2 ,

-un radical $-(\text{CH}_2)_r-\text{R}_8$ dans lequel $r = 1, 2$ ou 3 , et R_8 désigne un radical $-\text{SO}_3\text{H}$, alkylthio en C_1 - C_2 , ou benzylthio, un radical méthoxycarbonyle,
 30 ou éthoxycarbonyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène (Cl, Br, F), un radical alkyle en C_1 - C_3 , un radical alcoxy en C_1 - C_3 , un radical dialkylamino en C_1 - C_4 , ou alkylthio en C_1 - C_2 .

-un radical alcoxy en C_1-C_4 ; un radical phénoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène (Cl, Br, F); un radical trifluorométhyle, acétamido, carboxyle, méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle; un radical thiényle, furyle, pyridyle ou pyrazolyle,

étant entendu que lorsque R_2 désigne un radical alkyle ou phényle, R_2 peut être relié à l'atome de carbone du noyau pyrazolinique par l'intermédiaire d'un hétéroatome désignant O, NH, ou S,

et, (ii) une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II)



dans laquelle R_9 représente :

-un cycle à 5 ou 6 chaînons pouvant contenir au maximum 3 hétéroatomes, identiques ou différents, choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre,

-un ensemble de 2 ou 3 cycles comportant chacun 5 à 6 chaînons, l'ensemble contenant au maximum 9 hétéroatomes, identiques ou différents, choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, lesdits cycles étant accolés ou reliés ensemble par l'intermédiaire d'un hétéroatome (O, N, S) ou d'un radical polyméthylénique comportant de 1 à 5 atomes de carbone, pouvant être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et contenir, lié(s) ou intercalé(s) dans la chaîne principale, un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre, d'azote, ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino en C_1-C_2 , hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester;

le(s) cycle(s) ou hétérocycle(s) désignés par R_9 peuvent être non substitués ou substitués par au maximum 7 substituants choisis parmi les radicaux amino, hydroxy, cyano, trifluorométhyle, alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié, alcoxy en

C₁-C₄, mono- ou di-alkylamino en C₁-C₄, carboxyle, alcoxycarbonyle en C₁-C₂, sulfonyle, sulfonamido, acétamido, amido, mercapto, alkylthio en C₁-C₄, nitro, alkylsulfone en C₁-C₂, hydroxyalkyle en C₁-C₄, céto, ou un atome de Cl, Br, ou F,

5 et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés de formules (I) et (II).

2- Composition de teinture selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les pyrazolin-4,5-diones sont choisies parmi celles de formule (I) pour laquelle :

10 R₁ désigne :

-un atome d'hydrogène,

-un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₂,

15 -un radical $\text{---}(\text{---CH}_2\text{---})_q\text{---R}_6$ dans lequel q = 1 ou 2, et R₆ désigne un radical phényle éventuellement substitué par un radical méthyle, trifluorométhyle ou sulfonyle,

-un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C₁-C₂, un radical alcoxy en C₁-C₂, un radical -SO₃H, -COOH, -OH, -CF₃, -NO₂, ou un atome d'halogène (Cl, Br, F),

20

et celles de formule (I) pour laquelle R₂ désigne :

-un atome d'hydrogène,

-un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₂,

25 -un radical phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène (Cl, Br, F), un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₂, un radical dialkylamino en C₁-C₂,

30 -un radical alcoxy en C₁-C₃, un radical trifluorométhyle, un radical acétamido, un radical dialkylamino en C₁-C₂, un radical carboxyle, un radical méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle, un radical furyle, thiényle, pyridyle ou pyrazolyle.

- 3- Composition de teinture selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les pyrazolin-4,5-diones sont choisies parmi celles de formule (I) pour laquelle, cumulativement, R₁ est choisi parmi l'hydrogène ou les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, tertibutyle ou phényle, et R₂ est choisi parmi l'hydrogène ou les radicaux méthyle, phényle, méthoxyphényle, méthoxy, éthoxy, carboxy, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, acétamido, trifluorométhyle ou furyle.
- 10 4- Composition de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les pyrazolin-4,5-diones de formule (I) sont : la 3-méthyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1,3-diméthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-(3'-méthoxyphényl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(2'-furyl)-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-diéthylamino-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-acétamido-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-acétamido-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-isopropyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-éthyl-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxycarbonyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxy-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-éthoxycarbonyl-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(n-propyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(n-propyl)-3-trifluorométhyl-pyrazolin-4,5-dione ; 3-(2'-furyl)-1-(n-propyl)-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-(2'-furyl)-1-phényl-

pyrazolin-4,5-dione ; la 1-phényl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1,3-diphényl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-méthyl-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 1-(n-propyl)-3-tert-butyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-carboxy-1-méthyl-pyrazolin-4,5-dione ; la 3-méthoxycarbonyl-1-phényl-pyrazolin-4,5-dione,

5 et leurs sels cosmétiquement acceptables.

5- Composition de teinture selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les amines aromatiques ou hétéroaromatiques de formule (II) sont choisies parmi les anilines, les aminoindoles, les aminoisoindoles, les
10 aminobenzothiazoles, les aminobenzimidazoles, les aminobenzoxazoles, les aminoquinolines, les aminoisoquinolines, les aminobenzoxazines, les aminotétrahydroquinoxalines, les aminobenzothiazines, les aminotétrahydroisoquinolines, les aminoindazoles, les aminopyridines, les aminopyrimidines, les aminotriazines, les aminonaphtalènes, les aminopyrroles,
15 les aminopyrazoles, les aminofuranes, les aminothiophènes, les aminoimidazoles, les aminooxazoles, les aminothiazoles, les aminoisoxazoles, les aminoisothiazoles, les aminotriazoles, les aminouraciles, les aminothiouraciles, les aminojulolidines, les aminopyrazolones.

20 6- Composition de teinture selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les amines sont : la paraphénylènediamine; la paratoluènediamine; la 2-isopropyl-paraphénylènediamine; la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine; la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine; la 2,6-diméthyl-paratoluènediamine; la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine; la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine; la N,N-bis-(2-hydroxyéthyl)-paraphénylène-diamine; le
25 4-amino-1-(2-méthoxyéthyl)-aminobenzène; la 2-chloro-paraphénylènediamine; le paraaminophénol; le 4-amino-3-méthylphénol; le 4-amino-3-fluorophénol; le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol; le 4-amino-2-méthylphénol; le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol; le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol; le 4-amino-2-aminométhylphénol; le 4-amino-2-(2-hydroxyéthylaminométhyl)-phénol; le 2-aminophénol; le 2-amino-1-hydroxy-5-méthylbenzène; le 2-amino-1-hydroxy-6-méthylbenzène;
30 le 5-acétamido-2-aminophénol; le 4,5-diamino-1,3-

diméthylpyrazole; le 4,5-diamino-1-isopropyl-3-méthylpyrazole; le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole; le 4,5-diamino-1-n-propyl-3-méthylpyrazole; le 3,4-diamino-5-méthylpyrazole; le 1-méthyl-4,5-diaminopyrazole; le 3,4-diaminopyrazole; le 4,5-diamino-1-propyl-pyrazole; le 4,5-diamino-1-méthyl-3-tert-butyl-pyrazole; la 9-aminojulolidine; la 3,7-diaminopyrazolopyrimidine; le 1,2-méthylènedioxy-4-méthoxy-5-aminobenzène; le 2-méthyl-3,5-diaminoindazole; le 3,4-diamino-1,5-diméthylpyrazole; le 4,5-diamino-1,3-diméthylisoxazole; le 4,5-diamino-1,3-diméthylisothiazole; le 4,5-diamino-thiouracile; le 4,5-diamino-uracile; le 2-(2-acétamidoéthoxy)-1,4-diaminobenzène; la 3-amino-1-(4-aminophényl)-pyrazoline; le 4-amino-1-(4-aminophényl)-pyrazole; la 2,3-diaminopyridine, et leurs sels cosmétiquement acceptables.

7- Composition de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 2 et 12.

8- Composition de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est présent dans une concentration allant de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

9- Composition de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II) est présente dans une concentration allant de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

10- Composition de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques choisis parmi les alcools, les glycols et les éthers de glycol, dans des proportions comprises entre 0,5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

11- Composition de teinture à deux composants pour lesquels, dans un milieu approprié pour la teinture, l'un contient au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I) définie aux revendications 1 à 4, l'autre une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II) définie aux revendications 1, 5 et 6, et qui, stockés de façon séparée, sont (i) mélangés au moment de l'emploi pour l'application sur les fibres kératiniques ou (ii) appliqués séquentiellement sur lesdites fibres.

12- Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'après avoir laissé agir la composition pendant 3 à 60 minutes environ, à une température variant entre 20°C et 50°C environ, on rince les fibres, on les lave éventuellement, on les rince à nouveau puis on les sèche.

13- Dispositif à plusieurs compartiments, ou «kits», pour la teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'eux renferme une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une pyrazolin-4,5-dione de formule (I) telle que définie dans les revendications 1 à 4, et l'autre renferme une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, une amine aromatique ou hétéroaromatique de formule (II) telle que définie dans les revendications 1, 5 et 6, susceptible de réagir sans oxydant avec la pyrazolin-4,5-dione de formule (I) pour former un colorant.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 3 820 948 A (P. BERTH) 28 June 1974 see claims 1,2 ---	1,12
A	DE 44 22 603 A (WELLA) 4 January 1996 see claim 1 ---	1
A	FR 1 488 169 A (THERACHEMIE) 23 October 1967 see claim 1 ---	1
P.A	WO 97 35842 A (L'OREAL) 2 October 1997 see claim 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 1998

Date of mailing of the international search report

12/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3820948	A	28-06-1974	NONE	
DE 4422603	A	04-01-1996	BR 9502946 A	12-03-1996
			DE 59500205 D	05-06-1997
			EP 0692245 A	17-01-1996
			ES 2083941 T	01-05-1996
			JP 8012540 A	16-01-1996
			US 5718731 A	17-02-1998
FR 1488169	A	23-10-1967	BE 688594 A	31-03-1967
			DE 1617876 A	03-06-1971
			DK 113867 B	05-05-1969
			GB 1146061 A	
			NL 6609633 A	06-02-1967
			SE 342141 B	31-01-1972
			CH 489246 A	30-04-1970
			DE 1492198 A	04-12-1969
			US 3617167 A	02-11-1971
WO 9735842	A	02-10-1997	FR 2746391 A	26-09-1997
			AU 2164497 A	17-10-1997

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 820 948 A (P. BERTH) 28 juin 1974 voir revendications 1.2 ---	1, 12
A	DE 44 22 603 A (WELLA) 4 janvier 1996 voir revendication 1 ---	1
A	FR 1 488 169 A (THERACHEMIE) 23 octobre 1967 voir revendication 1 ---	1
P.A	WO 97 35842 A (L'OREAL) 2 octobre 1997 voir revendication 1 -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

Catégories spéciales de documents cités:

- | | |
|---|--|
| <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> | <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"3" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> |
|---|--|

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5918 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3820948	A	28-06-1974	AUCUN	
DE 4422603	A	04-01-1996	BR 9502946 A	12-03-1996
			DE 59500205 D	05-06-1997
			EP 0692245 A	17-01-1996
			ES 2083941 T	01-05-1996
			JP 8012540 A	16-01-1996
			US 5718731 A	17-02-1998
FR 1488169	A	23-10-1967	BE 688594 A	31-03-1967
			DE 1617876 A	03-06-1971
			DK 113867 B	05-05-1969
			GB 1146061 A	
			NL 6609633 A	06-02-1967
			SE 342141 B	31-01-1972
			CH 489246 A	30-04-1970
			DE 1492198 A	04-12-1969
			US 3617167 A	02-11-1971
WO 9735842	A	02-10-1997	FR 2746391 A	26-09-1997
			AU 2164497 A	17-10-1997